

16-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО РАМАН - СПЕКТРОСКОПИИ: ICORS - 98

В.Н.Стрекаловский, Э.Г.Вовкотруб

В далеком Кейптауне (ЮАР) в сентябре 1998 года состоялся очередной форум специалистов по Раман - спектроскопии, на котором было представлено около 400 сообщений по самым различным аспектам метода: современному инструментарию, теории и разнообразным направлениям его использования.

Если на предыдущей конференции история аппаратного развития метода была рассмотрена подробно в докладе Е. Сильва [1], то в дополнение к этому Д.Ланг дал интересный ретроспективный и периодизированный обзор по направлениям использования метода за 70 лет [2].

После открытия Раман-эффекта в 1928 году, повторенного во многих странах мира, его теоретической разработки [3] и понимания его потенциальных возможностей в сороковых годах были исследованы сотни органических соединений, выполнены важные структурные исследования, необходимые для развития теории валентности [4], исследовано внутреннее вращение и простые биологические молекулы [5]. Этому способствовали разработка фотоэлектрической регистрации Раман-спектров [6] и создание ртутного источника низкого давления [7]. В теоретическом плане важными были работы по связи поляризации и интенсивности колебательных спектров [8], а также по динамике решетки [9].

В пятидесятые годы развитие Раман-спектроскопии отставало от ИК-метода - ее будущее еще долго тормозило отсутствие необходимой техники. Тем не менее был выполнен ряд классических исследований. Новые структурные данные были получены из вращательных и колебательных Раман-спектров [10], открыты LO-TO расщепления в кристаллах [11], измерены и интерпретированы интенсивности колебаний [12] и выполнено много структурных исследований неорганических соединений [13].

С появлением лазеров ресурсы метода значительно возросли. Первым в использовании ла-

ра для Раман-спектроскопии был С.Порто [14]. В 1966 году He-Ne лазер был использован для дополнительного изучения Раман-спектров кальцита. Было показано, что ранее установленные аномалии в его спектрах были следствием невозможности полного коллимирования и поляризации при использовании ртутного дугового источника. Широким фронтом интенсифицировались исследования твердого состояния.

Были продолжены разработки лазеров, очень важных для Раман-спектроскопии: Ag-ионизированный лазер явился мощным источником в голубой и зеленой областях, туннельные лазеры позволили изучать окрашенные образцы и открыли путь для использования резонансного Раман-эффекта, перестраиваемые лазеры привели к обнаружению нелинейных эффектов.

В 1962 году Вудбури и Нг [15], до некоторой степени случайно, при исследовании потерь интенсивности нитробензола в ячейке Керри перестраиваемого рубинового лазера открыли стимулированный Раман-эффект. Это немедленно привлекло внимание теоретиков и экспериментаторов (Терхуне [16], Бломберг [17] и другие). В 1964 году наблюдали Раман-эффект при абсорбции, когда характеризовали стимулированные Раман-связи бензола [18]. Новые нелинейные оптические явления, включающие гипер-Рэлеевское и Рамановское рассеяние, а также когерентное анти-Стоксовское Рамановское рассеяние, были рассмотрены в важной работе Терхуна и Майкера [19].

В 70-е годы появились новые достижения: Раман-микроскопия [20]; впервые однозначно наблюдалась оптическая активность [21], открыта поверхностно-активированная Раман-спектроскопия [22], стала использоваться время-разрешенная Раман-спектроскопия. Эти достижения обязаны появлением не только лазерам, но также детекторам и оптике. Компьютеризация Раман-приборов сделала возможным воспроиз-

водимое, повторяющееся сканирование и цифровое представление спектральных данных.

В этот период также видны достижения в нелинейной Раман-спектроскопии. КАРС превратился в мощный диагностический инструмент для изучения процессов горения [23], стимулированное Рамановское усиление и спектроскопия потерь позволили достичь разрешения порядка $0,001 \text{ см}^{-1}$, что позволило получать спектры при низких давлениях газов [24]. Обещающие результаты дала гипер-рамановская спектроскопия, использующая многоканальное детектирование и интенсифицированное изображение [25].

В 80 и 90-е годы возможности туннельных лазеров в UV привели к широко распространенному применению резонансных эффектов. UV резонанс в линейной Раман-спектроскопии позволил расширить исследования биологических систем и зондирование электронных состояний. Резонансный КАРС был использован для увеличения чувствительности метода, резонансный гипер-Раман, наблюдаемый впервые в [26], был подтвержден в 1970 году [27]. Лазеры с пико- и фемто-секундными импульсами используются при изучении очень быстропротекающих химических реакций. Фурье-Раман-спектроскопия в области около IR быстро прогрессирует и снимает многие ограничения, вызываемые люминесценцией образца. Раман-микроскопия становится ценным аналитическим инструментом в медицине, археологии и истории искусства [28]. Сегодня нельзя не отметить значения внедрения волоконной оптики для развития метода, важного элемента для развития "in situ" эксперимента, производственных измерений и мониторинга.

Естественно, что практически все вышеуказанные направления были представлены на конференции.

Новой аппаратуре, ее развитию, примерам использования и возможным перспективам был посвящен ряд докладов: "Когерентная и нелинейная оптическая техника в Раман-спектроскопии в конце двадцатого столетия" (Коротеев и др.), "Возможности SERRS рассеяния", (Smith W.E.; Mc.Loughlin et al; Rodger C. et al.); "Применение высокоразрешающей когерентной PC" (Nibler J., Orlov M. et al.); "Новые субстраты для поверхностно-активной PC" (Cotton T.M. et al.); "Прогресс в сканирующей PC" (Buckley A.M. et al.); "Наносекундная КАРС, использующая сканирующую многоканальную технику" (Funk J.M. et al.); "Сопоставление различных источников антирезонанса в PC" (Hassing S., Svendsen E.N.); "Определение волнового пакета динамики в простых

системах методом фемтосекундной время разрешенной нелинейной когерентной техники" (Kiefer W. et al.). Следует заметить, что при сопоставлении различных вариантов PC часто используют бензол или различные модификации кальцита. Так, сравнение эмпирических и квантовомеханических методов для расчетов спектров в хлорбензоле было сделано в сообщении Gburtck A. et al.

Интересными были работы теоретического плана: "Сопоставление описания резонансного рамановского рассеяния классическими и смешанными квантовыми классическими теориями" (Mogozov V.A.); "Квантовая теория рассеяния света акустических фононов в диэлектрических кристаллах" (Ovander L., Tyu N.S.); "Применение факторного анализа в физико-химических рамановских исследованиях" (Stepanek J., Bok J., Praus P.); "Оценка лоренцевской ширины линии, ее особенностей и ширины спектральной щели с использованием нового параметра формы линии" (Bhriuvansh P., Singh R., Asthana B.P.); "Близкая к PC область: молекулярный анализ на 100 Nm шкале" (Deckert V., Zeisel D. et al.); "Электронные PC ионов лантанидов в Fm3m кристаллах (Tanner P.A., Chua M. H. M.), в ряде работ был выполнен нормальный координатный или конформационный анализ для конкретных соединений.

Метод PC получает в химии все более широкое распространение: наряду со структурными исследованиями в органической и неорганической химии, химии координационных и металлоорганических соединений, геохимии активно вторгаются в физическую химию такие ее разделы, как электрохимия, исследование фазовых превращений при различных температурах и давлениях, механизмы допирования. В большой степени это стало реальным благодаря возможностям метода адаптироваться к условиям эксперимента, проводить "in situ" - измерения.

Широта охвата исследуемых соединений видна из неполного перечисления их по материалам сообщений конференции: алмаз и алмазоподобные углеродосодержащие соединения, фосфаты натрия, цинка, кадмия, лютеция, галлия и алюминия, диспрозия, смешанные полифосфаты цинка и боратов щелочных металлов, титанаты и титаниты, нитриды углерода, кальция, магния, силициды и фосфорсилициды, манганиты, сульфатные комплексы иридия, карбогидраты, карбонильные комплексы, хелатные комплексы металлов, фториды и оксифториды, основной сульфат алюминия, фуллерены, Al_2O_3 , KNbO_3 , LiBO_3 , InGaAs , AlGaAs , Pb_5SiO_4 , $(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}_5\text{SiO}_4(\text{VO}_4)_2$

K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnCl_4 , $SrRuO_3$, $M_2(SO_4)Te(OH)_6$ с M - K, Rb, Cs , $ZnWO_4$, $RbH(SO_4)_{0.81}(SeO_4)_{0.19}$, $LiNa_3(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \cdot CaCO_3$, $BaFe_{12}O_{19}$, $R_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (R - Nd, Pr, Sm, Eu, Gd), протеины, липиды, диамины, порфирины, амиды, парафины, олефины, ароматики и еще многие другие.

Исследованы: минералы - хризоберилл Al_2BeO_4 и александрит- $Al_2BeO_4:Cr^{3+}$, браггит (сульфиды Pt, Pd, Ni), каолиниты различного происхождения, влияние температуры обжига на образование бапонита. О возможностях NIR-RS FT спектроскопии для геологической науки доложил Schmidt Mumm A.

В качестве примеров исследования различных процессов можно сослаться на следующие сообщения: "In situ изучение первоначальной стадии окисления серебряного электрода в растворе перхлората лития" (Chen Y X., Xie J. W. et al); "In situ PC процессов нитридации в полупроводниках III-V" (Zahn D. R. T., Shneider A. et al); "Рост микрочастиц морских солей при конденсации" (Musick J., Popp J. et al); "Раман-изучение $ZnWO_4$ при различных давлениях и температурах" (Pekaris A., Sarantopoulou E.); "Дегидратация одноосновных фосфатов" (De Jager H. J., Heins A. M.). Изучались также процессы полимеризации, фотосинтеза, терморазложения, мицеллообразования, упорядочения - разупорядочения. Рассматривался процесс разработки "on-line" контроля при мониторинге роста алмазов и алмазоподобных углеродных соединений (Munro C. H., Witkowski R. E.)

Из вышеперечисленного следует, что во многих работах просматривается тесная связь с проблемами современного материаловедения: получением сверхтвердых веществ, ориентированной керамики, различных стекол, волоконной оптики, веществ с заданными электрическими и магнитными свойствами, получения жидких кристаллов и супер-микросхем.

Об этом дополнительно свидетельствуют сообщения: "Характеристика супертвердых пленок CN_x с помощью рамановской спектроскопии" (Salzer R., et al), "Характеристика технической керамики методом рамановской микроскопии" (Panitz, J. - C.), "Рамановское изучение неорганических волокон" (Bard, D., Yarwood J., Tylee B.), "Рамановское изучение смешано-щелочных стекол" (Matic A., Brodin A. et al), "Резонансное Раман рассеяние и антиферро - параэлектрические фазовые переходы в титанитах" (Harden P. M., Heins A. M.), "Рамановское изучение органических ферромагнетиков В р- NPNN" (Li Y. C., Li J. K. et al), "Раман- спектры и динамика графита: от мо-

лекулярных моделей до реальных графитовых материалов" (Mapelli C., Meroni E. et al), "Раман -рассеяние в сверхпроводниках с высокой T_c " (Cardona M.) и ряд других.

В настоящее время метод PC начинает привлекать медицину. Schrader B. et al представили интересный доклад "NIR- RS в медицинской диагностике. Возможности, ограничения, ожидания". Атеросклероз (Sathaias S., Lima C. J. et al), аллергия и раздражающие вещества (Screbova N., Wulf H. C., Wessel S.), антираковые препараты (Feofanov A. V., Grichint A. I. et al), эмаль зубов (Sathaias S., Zangaro R. A., Pacheco M. T. T.), моча (Keuleers R., Rosseau B., Desseyn H. O.), глазные линзы (Greve J., Duindam H., et al) - вот перечень понятий, хорошо известный как врачам, так и их пациентам. Kiefert L. сделал сообщение об использовании PC в геммологии.

Экспертов по наркотикам и взрывчатым веществам могут заинтересовать доклады: "Рутинная PC наркотиков с использованием компактного дисперсионного спектрометра" (Dennis A. C.), "UV резонансная PC наркотиков и взрывчатых веществ" (Sands H. S., Kirkbrider T. E. et al), "Соединение портативного дисперсионного PC спектрометра и FT-Raman библиотеки для идентификации взрывчатых веществ" (Lewis M. L., Lewis I. R., Griffiths P. R.).

Серия докладов была посвящена использованию метода в археологии и искусстве: исследовались египетские мумии, антикварные скульптуры, древние папирусы, возможные подделки, смолы и т.д. (Long D. A., Edwards H. G. M., Rull F., Alvarez J., Farwell D. W., Pages-Camagna S., Burgio L., Withnall R., Salzer R., Lunkwitz R. et al).

От Екатеринбурга были представлены 3 доклада: "Новые линии в PC НСР рения: очевидность фазового перехода?" (Ponosov Y. S., Bolotin G. A.) - ИФМ УрО РАН, "Раман - спектры комплексных соединений $Me MCl_6$ (Me^{2+} -щелочные или переходные металлы, M - Sn, Ti, Zr, Hf)" и "Исследование твердых растворов системы $Bi_2O_3 - Er_2O_3 - CeO_2$ методом рамановской спектроскопии" (Vovkotrub E. G., Saluyev A. B., Strekalovsky V. N.) - Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. К сожалению, по известным причинам достичь места проведения конференции на Южном побережье Африки ни одному из авторов не удалось.

Желающим глубже познакомиться с интересующими их проблемами в области рамановской спектроскопии рекомендуем обратиться к трудам конференции [29].

ЛИТЕРАТУРА

1. Silva E. Da. Proceedings of the Fifteenth International Conference on Raman Spectroscopy. August 11-16, 1996. Pittsburg, PA, USA. John Wiley & Sons. P.25.
2. Long D.A. Proceedings of Sixteenth International Conference on Raman Spectroscopy. Capetown: John Wiley & Sons, 1998. P.61.
3. Placzek G. In Handbuch der Radiologie, (Marx E., ed). Leipzig, 1934. Vol 6. P.205.
4. Proceedings of Sixth International Conference on Raman Spectroscopy, Bibliography. Heiden, London, 1978. P.26-27
5. Mizushima S., Morino Y., Higasi.//Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio, 1934. P.25,159.
6. Edsall J.T.//J.Chem. Phys. 1936. №4. P.1.
7. Rank D.H., Wiegand R.V.//J.Opt. Soc. Am. 1936. № 36. P. 325.
8. Welsh H.L., Crawford M.F., Thomas T.R., Love G.R. // Canad. J.Phys. 1952. № 30. P.577.
9. Wolkenstein M. // C.R. Acad. Sci. USSR. 32. 185 (1941).
10. Stoichev B.P.//Advance in Spectroscopy (H.W.Thompson ed), Interscience. New York, 1959.
11. Mathieu J.P. // Year Book of the Physical Society of London, 1956. P. 23.
12. Long D.A. // Proc.Roy. Soc. 1953. A 217. P. 203.
13. Woodward L.A. // Quarterly Reviews. 1956. № 10. P.185.
14. Porto S.P.S., Fleury P.A., Damen T. C. // Phys. Rev. 1967. V.154. P. 522.
15. Woodbury E.J., Ng W.K.//Proc. IRE 1962. V.50. P.2347.
16. Terhune R.W.//Bull. Am.Phys. Soc. 1963. V.118. P.359.
17. Bloembergen N.//Am.J.of Physics. 1967. V.35. P. 989.
18. Jones W.J., Stoichev B.P.//Phys. Rev. Letters. 1954. V.13. P.657.
19. Terhune R.W., Maker P.D., Savage C.M. // Phys. Rev. Letters. 1965. V.14. P.681.
20. Delhay M., Dhamelincourt P.//J. Raman Spectrosc. 1975. V.3. P.33.
21. Barron L.D., Bogaard M.P., Buckingham A.D. // J.Am.Chem.Soc. 1973. V.95. P.603.
22. Albrecht M.G., Creighton J.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V.99. P.5215.
23. Regnier P.R., Taran J-P.// Appl. Phys.Letters, 1973. V.23. P.240.
24. Owyong A., McDowell R.C., Patterson C.W. // Chem. Phys. Letters. 1978. V.59. P.156.
25. French M.J., Long D.A. // J. Raman Spectrosc. 1975. V.3. P.391.
26. Ziegler L.D., Roebber J.L. // Chem.Phys. Letters 1987. V.136. P.377.
27. Long D.A., Stanton L. // Proc. Roy. Soc., 1970. A 318. P.441.
28. Long D.A. // J. Raman Spectrosc. 1997. V.28, P.77-197.
29. Proceedings of Sixteenth International Conference on Raman Spectroscopy. Capetown: WILEY & SONS Ltd, 1998.

* * * * *